

## BEST AVAILABLE COPY

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-279733

(43)Date of publication of application : 02.10.2003

(51)Int.Cl.

G02B 5/30  
G08G 64/08  
G02F 1/1335

(21)Application number : 2002-078596

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 20.03.2002

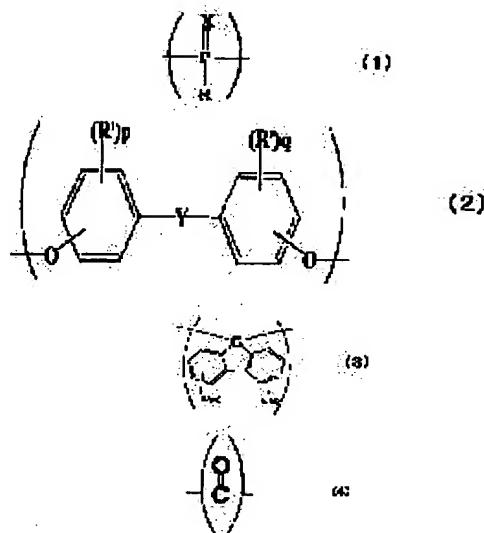
(72)Inventor : ISHINABE RYOICHI  
TAKANISHI KEIJIRO  
SAKAMOTO TAKUO

## (54) RETARDATION FILM AND RETARDATION PLATE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a retardation film with a high R value of 400 nm or 550 nm.

SOLUTION: The retardation film uses a resin comprising a recurring unit expressed by formula (1), a recurring unit expressed by formula (2), a recurring unit having a partial structure expressed by formula (3), and a recurring unit expressed by formula (4). In formula (1), R expresses an aliphatic hydrocarbon group or an aromatic hydrocarbon group with the carbon number of 1-20, X expresses oxygen, sulfur or selenium and phosphonate residuals with different R or X can be contained together. In formula (2), R' is selected from families independently comprising a hydrogen atom, a halogen atom, the aliphatic hydrocarbon group with the carbon number of 1-20, the aromatic hydrocarbon group with the carbon number 1-20 and a nitro group, and Y is selected from families comprising a single bond, an oxygen atom, a sulfur atom, an alkylene group and an alkylidene group, etc. In formula (3), R'' is selected from families independently comprising the hydrogen atom, the halogen atom, the aliphatic hydrocarbon group with the carbon number of 1-20, the aromatic hydrocarbon group with the carbon number of 1-20 and the nitro group.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.02.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-279733

(P2003-279733A)

(43)公開日 平成15年10月2日(2003.10.2)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

G 0 2 B 5/30

C 0 8 G 64/08

G 0 2 F 1/1335

5 1 0

F I

G 0 2 B 5/30

C 0 8 G 64/08

G 0 2 F 1/1335

テ-マ-ト\* (参考)

2 H 0 4 9

2 H 0 9 1

5 1 0 4 J 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 16 頁)

(21)出願番号 特願2002-78596(P2002-78596)

(22)出願日 平成14年3月20日(2002.3.20)

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 石鍋 亮一

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 高西 慶次郎

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 坂本 卓夫

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

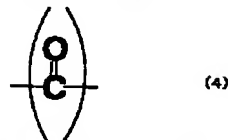
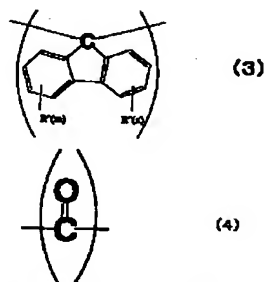
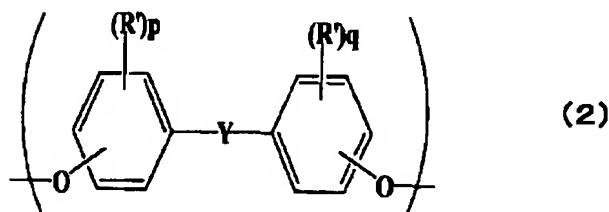
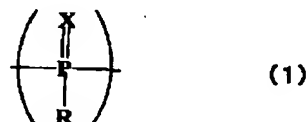
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 位相差フィルム及び位相差板

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 高R値(R(400nm)/R(550nm))を持つ、位相差フィルムを得る。

【解決手段】 式(1)で示される繰り返し単位、式(2)で示される繰り返し単位、式(3)を部分構造として有する繰り返し単位、および、式(4)で示される繰り返し単位からなる樹脂を用いてなる位相差フィルム。



[式(1)中Rは炭素数1~20の脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基、Xは酸素、硫黄あるいはセレンを表し、RあるいはXの異なるホスホン酸残基をととも含んでもよい。式(2)中R'は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の脂肪族炭化水素基、炭素数1~20の芳香族炭化水素基、ニトロ基からなる群から選ばれ、Yは単結合、酸素原子、硫黄原子、アルキレン基、アルキリデン基等からなる群から選ばれる。式(3)中R''は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の脂肪族炭化水素基、炭素数1~20の芳香族炭化水素基、ニトロ基からなる群から選ばれる。]

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】式(1)で示される繰返し単位、式(2)で示される繰返し単位、式(3)を部分構造として有する繰返し単位、および、式(4)で示される繰返し単位からなる樹脂を用いてなる位相差フィルムであって、式(1)の繰返し単位と式(4)の繰返し

2

し単位のマール分率が式(5)を満足したポリホスホネートを含むものからなる位相差フィルムであり、400nmおよび550nmおよび700nmの光線における位相差(レタデーション値)が式(6)及び(7)を満足することを特徴とする位相差フィルム。

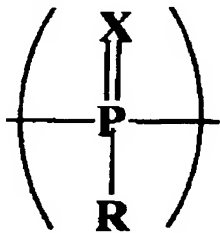
$$1. \quad 2.0 < R(400\text{nm}) / R(550\text{nm}) < 2.00 \quad (6)$$

$$0.60 < R(700\text{nm}) / R(550\text{nm}) < 0.95 \quad (7)$$

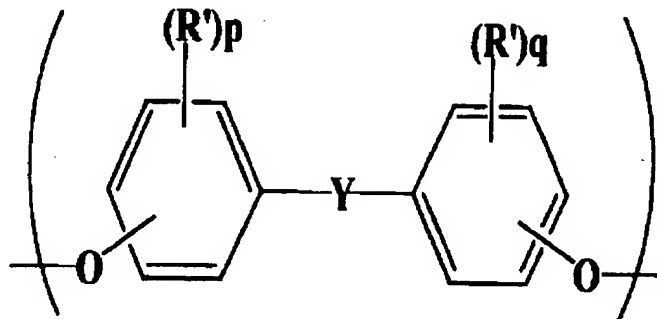
[式中、R(400nm)、R(550nm)、R(700nm)は、それぞれ光の波長が400nm、550nm、700nmにおける面内位相差である。]

【化2】

【化1】

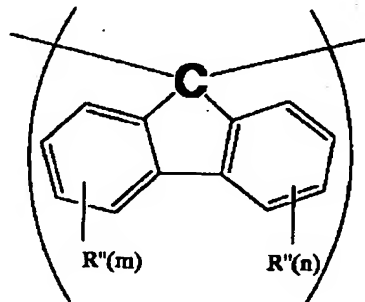


(1)



(2)

【化3】

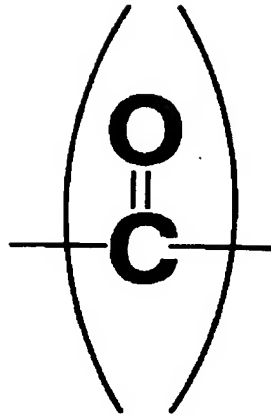


(3)

【化4】

3

4



(4)

【式(1)中Rは炭素数1~20の脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基、Xは酸素、硫黄あるいはセレンを表し、RあるいはXの異なるホスホン酸残基をともにも含んでもよい。式(2)中R'は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の脂肪族炭化水素基、炭素数1~20の芳香族炭化水素基、ニトロ基からなる群から選ばれ、p、qは $p+q=0\sim8$ の整数。Yは単結合、酸素原子、硫黄原子、アルキレン基、アルキリデン基、シクロアルキレン基、シクロアルキリデン基、ハロ置換アルキレン基、ハロ置換アルキリデン基、フェニルアルキリデン基、カルボニル基、スルホン基、脂肪族ホスフィンオキシド基、芳香族ホスフィンオキシド基、アルキルシラン基、ジアルキルシラン基、フルオレン基か

$$0.90 > (c) / \{ (c) + (d) \} \geq 0.20 \quad (8)$$

【式(8)中、(c)は式(3)を部分構造として有する繰返し単位の数、(d)は式(2)の繰返し単位の数。】

【請求項3】 式(1)で示される繰返し単位、式(2)で示される繰返し単位、式(3)を部分構造として有する繰返し単位、及び式(4)で示される繰返し単位からなる樹脂(E)と該樹脂(E)とは異なる樹脂(F)からなるブレンド樹脂で構成される位相差フィルムであって、該フィルムの樹脂組成物において式(3)を部分構造として有する繰返し単位が樹脂組成

物中の30重量%以下であり、かつ樹脂(E)が式(1)で示される単位と式(4)で示される繰返し単位のモル分率が式(5)を満足することを特徴とする請求項1に記載の位相差フィルム。

$$1 \geq (a) / \{ (a) + (b) \} \geq 0.05 \quad (5)$$

【式(5)中、(a)は式(1)の繰返し単位のモル数、(b)は式(4)の繰返し単位のモル数。】

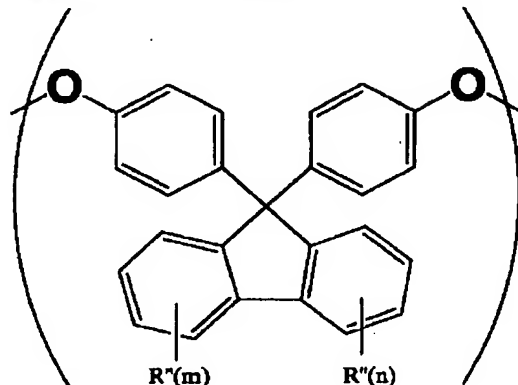
【請求項2】 式(3)を部分構造として有する繰返し単位のモル分率を(c)、式(2)で示される繰返し単位のモル分率を(d)とした時、式(8)を満足することを特徴とする請求項1に記載の位相差フィルム。

物中の30重量%以下であり、かつ樹脂(E)が式

(1)で示される単位と式(4)で示される繰返し単位のモル分率が式(5)を満足することを特徴とする請求項1に記載の位相差フィルム。

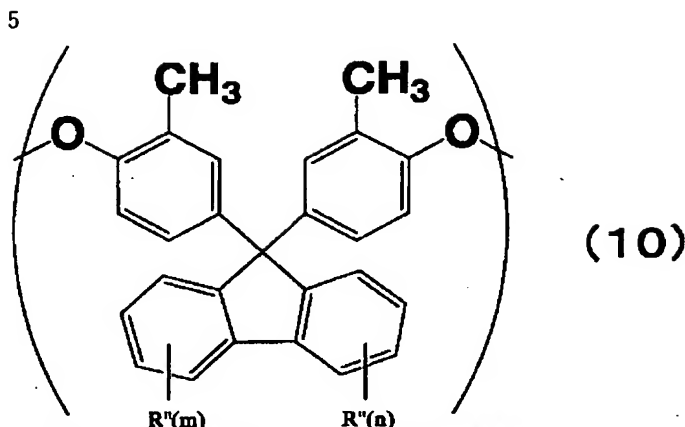
【請求項4】 請求項1~3のいずれかに記載の位相差フィルムにおいて、式(3)を部分構造として有する繰返し単位が、式(9)または/及び式(10)に記載の繰返し単位であることを特徴とする位相差フィルム。

【化5】



(9)

【化6】



【式(9)、式(10)中R'は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の脂肪族炭化水素基、炭素数1～20の芳香族炭化水素基、ニトロ基からなる群から選ばれ、m、nは $m+n=0\sim 8$ の整数。】

【請求項5】 ホスホン酸残基の代わりに一部ホスホナイト残基により構成され、その置換比率が50%以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の位相差フィルム。

【請求項6】 該フィルムのガラス転移温度が130℃以上かつ220℃以下であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の位相差フィルム。

【請求項7】 該請求項1～6のいずれかに記載の位相差フィルムからなることを特徴とする位相差板。

【請求項8】 請求項7に記載の位相差板からなることを特徴とする円偏光板。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶表示装置等に用いられる位相差フィルムに関するものである。

##### 【0002】

【従来の技術】液晶表示デバイスの分野で使用される光学フィルムとして、レターデーション値の比(R値)を液晶セルの構成(セルギャップ)に応じて好ましい値にするために、現在ポリビニルアルコール、ポリカーボネート、ポリアリレート等が用いられているが、Rの値を充分コントロールできないのが現実である。とくにSTN液晶表示装置の表示品位を向上させるために位相差フィルムが用いられている。

【0003】近年、STN、TFT液晶表示装置の表示品位を向上させるために、STN液晶表示装置の応答性を向上させる検討がなされているが、現在主に用いられているポリカーボネートの位相差フィルムのレターデーション値の比(R)ではRが1.15程度であるため、高速応答に対する表示品位が不十分であり、Rの値のより大きなものが望まれている。これらの課題を克服する方法として、2枚のフィルムを重ねて用いる方法(特開平3-13917号公報、特開平3-13916号公報など)が提案されている。しかし、前記の方法では、コストアップになること、また2枚のフィルムの重ね合わせ

の角度調整および接着などのプロセスなどが困難であること、さらに充分なRの値がえられないことなどの問題がある。

【0004】本発明の目的は、前記の従来の問題を解決するためになされたものであり、同一面内で充分なレターデーション値の比を有する位相差フィルムを提供することにある。

【0005】特開平6-179423号公報で、波長分散の大きい位相差フィルムについての記載があるが、本研究者らは、該フィルムはスルホン基等を有しているものもあり、延伸前から少し着色があることを確認した。また、延伸温度が高すぎることから加工性が悪く、さらにフィルムの延伸温度が高いため、延伸後のフィルムは着色がさらに悪化するなどの課題を確認している。またR値( $R(400\text{nm})/R(550\text{nm})$ )が最大で1.31であり、波長依存性もまだ十分でない。

【0006】本発明は、上記課題を解決するため、従来品よりも位相差フィルムのR値( $R(400\text{nm})/R(550\text{nm})$ )が大きく、かつ延伸温度の低い、無色透明な位相差フィルムの提供することである。

##### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、前記問題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定の組成のポリマーを用いることにより、1枚で特定の波長におけるレターデーション値の比であるRの値を一定の範囲でコントロールできる位相差フィルムを見出し、本発明を完成するにいたった。すなわち、本発明は、ポリホスホネートを含むものからの位相差フィルムであって、400nmにおけるレターデーション値 $R_e(400\text{nm})$ と550nmにおけるレターデーション値 $R(550\text{nm})$ の比であるR値( $R(400\text{nm})/R(550\text{nm})$ )が1.20～2.00であることを特徴とする位相差フィルムに関する。近年、液晶表示装置の表示品位向上のため液晶セルの高速応答化の検討が行われている。しかしながら、高速応答化された液晶セルは大きな波長依存性をもつため、前記したような、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート、ポリアリレート等の位相差板では、表示品位が不十分であるなどの問題があった。特開平6-179423号公報で、波長分散の

7

大きい位相差フィルムについての記載があるが、本研究者らは、該フィルムはスルホン基等を有してもものもあり、延伸前から少し着色があることを確認した。また、延伸温度が高すぎることから加工性が悪く、さらにフィルムの延伸温度が高いため、延伸後のフィルムは着色がさらに悪化するなどの課題を確認している。R値 ( $R(400\text{ nm})/R(550\text{ nm})$ ) が最大で1.31であり、波長依存性もまだ十分でない。

【0008】本発明は、上記課題を解決するため、従来品よりも位相差フィルムのR値 ( $R(400\text{ nm})/R(550\text{ nm})$ ) が大きく、かつ延伸温度の低い、無色透明な位相差フィルムの提供することである。

【0009】

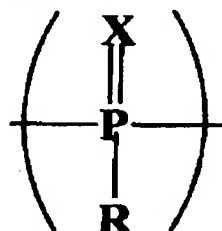
$$1. \quad 2.0 < R(400\text{ nm})/R(550\text{ nm}) < 2.00 \quad (6)$$

$$0.60 < R(700\text{ nm})/R(550\text{ nm}) < 0.95 \quad (7)$$

[式中、 $R(400\text{ nm})$ 、 $R(550\text{ nm})$ 、 $R(700\text{ nm})$  は、それぞれ光の波長が400 nm、550 nm、700 nmにおける面内位相差であり、以下このように呼ぶ。]

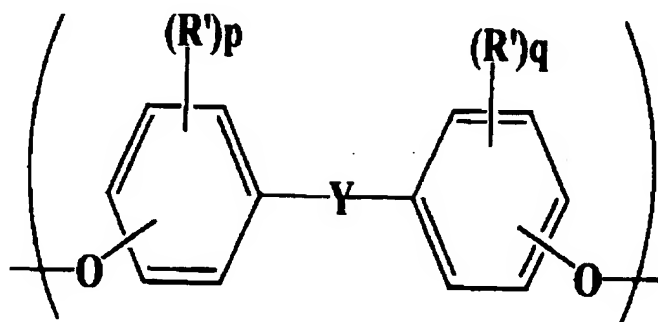
【0011】

【化7】



(1)

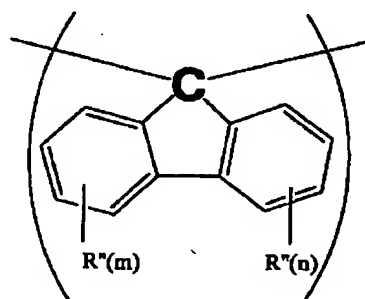
20



(2)

【0013】

【化9】



(3)

【0014】

【化10】

【課題を解決するための手段】式(1)で示される繰り返し単位、式(2)で示される繰り返し単位、式(3)を部分構造として有する繰り返し単位、および、式(4)で示される繰り返し単位からなる樹脂を用いてなる位相差フィルムであって、式(1)の繰り返し単位と式(4)の繰り返し単位のモル分率が式(5)を満足したポリホスホネートを含むものからなる位相差フィルムであり、400 nmおよび550 nmおよび700 nmの光線における位相差(レタレーション値)が式(6)及び(7)を満足することを特徴とする位相差フィルム。

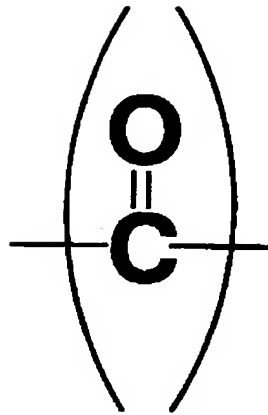
【0010】

【0012】

【化8】

9

10



(4)

【0015】【式(1)中Rは炭素数1~20の脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基、Xは酸素、硫黄あるいはセレンを表し、RあるいはXの異なるホスホン酸残基をとともに含んでもよい。式(2)中R'は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の脂肪族炭化水素基、炭素数1~20の芳香族炭化水素基、ニトロ基からなる群から選ばれ、p、qは $p+q=0\sim8$ の整数。Yは単結合、酸素原子、硫黄原子、アルキレン基、アルキリデン基、シクロアルキレン基、シクロアルキリデン基、ハロ置換アルキレン基、ハロ置換アルキリデン基、フェニルアルキリデン基、カルボニル基、スルホン基、脂肪族ホスフィンオキシド基、芳香族ホスフィンオキシド基、アルキルシリル基、ジアルキルシリル基、フルオレン基からなる群から選ばれる。式(3)中R''は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の脂肪族炭化水素基、炭素数1~20の芳香族炭化水素基、ニトロ基からなる群から選ばれ、m、nは $m+n=0\sim8$ の整数。】

$$1 \geq (a) / \{ (a) + (b) \} \geq 0.05 \quad (5)$$

【式(5)中、(a)は式(1)の繰り返し単位のモル数、(b)は式(4)の繰り返し単位のモル数。】

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の位相差フィルムは、以下の構成を有するものである。

【0017】本発明者らは、前記問題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定の組成のポリマーを用いることにより、1枚で特定の波長におけるレターデーション値の比であるR値を一定の範囲でコントロールできる位相差フィルムを見出し、本発明を完成するにいたった。すなわち、本発明は、ポリホスホネートを含むもの

20

30

40

からの位相差フィルムであって、400nmにおけるレターデーション値R(400nm)と550nmにおけるレターデーション値R(550nm)の比であるR( $R(400nm)/R(550nm)$ 、以後R値と呼ぶ)が1.20~2.00であることを特徴とする位相差フィルムに関するものである。

【0018】本発明は、式(1)で示される繰り返し単位、式(2)で示される繰り返し単位、式(3)を部分構造として有する繰り返し単位、および、式(4)で示される繰り返し単位からなる樹脂を用いてなる位相差フィルムであって、式(1)の繰り返し単位と式(4)の繰り返し単位のモル分率が式(5)を満足した樹脂からなる位相差フィルムからなり、式(3)で示したフルオレン骨格を部分構造にもつ繰り返し単位と式(2)で示した繰り返し単位の配合比によって、R値を1.2~2.0の範囲でコントロールすることができる。なお、式(2)繰り返し単位と式(3)を部分構造にもつ繰り返し単位の比については式(8)の範囲を用いて、R値をコントロールする事が可能であり、R値が式(6)かつ式(7)を満足した位相差フィルムを得た。

【0019】本発明の位相差フィルムは正の複屈折率異方性を持つものに、負の複屈折率依存性のものを含有させることによって、式(11)かつ式(12)、好ましくは式(6)かつ(7)を、最も好ましくは式(13)かつ式(14)の特性を得ることができる。なお、正の複屈折率異方性をもつものは、フィルム延伸方向と面内屈折率楕円体の長軸方向が同一方向であるのに対し、負の複屈折率異方性をもつものは、フィルム延伸方向と面内屈折率楕円体の長軸方向が直交方向になる。

【0020】

$$1.20 < R(400nm) / R(550nm) < 2.00 \quad (11)$$

$$0.75 < R(700nm) / R(550nm) < 0.95 \quad (12)$$

$$1.20 < R(400nm) / R(550nm) < 1.50 \quad (6)$$

$$0.75 < R(700nm) / R(550nm) < 0.92 \quad (7)$$

$$1.31 < R(400nm) / R(550nm) < 1.50 \quad (13)$$

$$0.75 < R(700nm) / R(550nm) < 0.92 \quad (14)$$

本発明によれば、高R値特性を有する高分子配向フィルムからなる位相差フィルムは、構成される部分構造が

(A)または(B)の条件を満たす高分子配向フィルムによって得られるものである。

50

11

## 【0021】(A)

(1) 正の屈折率異方性を有する高分子のモノマー単位(以下、正モノマー単位という。)と負の屈折率異方性を有する高分子のモノマー単位(負モノマー単位という。)を含む高分子から構成されるフィルムであって、(2) 正のモノマー単位に基づく高分子の $R(400\text{nm})/R(550\text{nm})$ は、負モノマー単位に基づく高分子の $R(400\text{nm})/R(550\text{nm})$ よりも小さく、かつ(3) 負の屈折率異方性を有する、高分子配向フィルム。

## 【0022】(B)

(1) 正の屈折率異方性を有する高分子を形成するモノマー単位(以下正モノマー単位という。)と負の屈折率異方性を有する高分子を形成するモノマー単位(以下、第2のモノマー単位という。)を含む高分子から構成されるフィルムであって、(2) 正モノマー単位に基づく高分子の $R(400\text{nm})/R(550\text{nm})$ は、負モノマー単位に基づく高分子の $R(400\text{nm})/R(550\text{nm})$ よりも大きく、かつ(3) 正の屈折率異方性を有する、高分子配向フィルム。

【0023】上記(A)(B)の条件を満たす態様の例として、下記条件(C)(D)を満たすものがある。

## 【0024】(C)

(1) 正の屈折率異方性を有する高分子と負の屈折率異方性を有する高分子とからなるブレンド高分子及び/又は正の屈折率異方性を有する高分子のモノマー単位と負の屈折率異方性を有する高分子のモノマー単位とからなる共重合体から構成されるフィルムであって、(2) 該正の屈折率異方性を有する高分子の $R(400\text{nm})/R(550\text{nm})$ は該負の屈折率異方性を有する高分子の $R(400\text{nm})/R(550\text{nm})$ よりも小さく、かつ(3) 負の屈折率異方性を有する、高分子配向フィルム。

## 【0025】(D)

(1) 正の屈折率異方性を有する高分子と負の屈折率異方性を有する高分子とからなるブレンド高分子及び/又は正の屈折率異方性を有する高分子のモノマー単位と負の屈折率異方性を有する高分子のモノマー単位とからなる共重合体から構成されるフィルムであって、(2) 該正の屈折率異方性を有する高分子の $R(400\text{nm})/R(550\text{nm})$ は該負の屈折率異方性を有する高分子の $R(400\text{nm})/R(550\text{nm})$ よりも大きく、かつ(3) 正の屈折率異方性を有する、高分子配向フィルム。

【0026】ここで、正又は負の屈折率異方性を有する高分子とは、正又は負の屈折率異方性を有する高分子配向フィルムを与える高分子をいう。

【0027】本発明のフィルムは、前記式(1)～

(4)の繰返し単位からなる、位相差フィルムを構成する部分構造が、(A)～(D)のいずれかの条件を満

12

たす高分子配向フィルムによって得られるものである。また、限定されるものではないが、負モノマー系である式(3)を部分構造に有する繰返し単位と正モノマー系である式(2)の配合比によって、フィルムの屈折率異方性を正または負とすることができ、かつ位相差特性も、式(11)及び式(12)、更に好ましくは式(6)及び式(7)を満足し、最も好ましくは式(13)及び(14)を満足することができる。

【0028】式(1)で示される繰返し単位、式

(2)で示される繰返し単位、式(3)を部分構造として有する繰返し単位、および、式(4)で示される繰返し単位からなる樹脂を用いてなる位相差フィルムであって、式(1)の繰返し単位と式(4)の繰返し単位のモル分率が式(5)を満足したポリホスホネートを含むものからなる樹脂(E)と異種樹脂(F)からなるブレンド高分子でも、本発明を適用することができる。

【0029】すなわち、ブレンド高分子は上記条件の(C)または(D)のいずれかの条件を満足すれば、樹脂(E)には何種類の樹脂(F)をブレンドすることができるが、式(3)を部分構造として有する繰返し単位重量%がブレンド高分子中で1～40重量%で用いられ、好ましくは1～30重量%未満であることが好ましく、最も好ましくは1～25重量%であり、位相差特性も、式(11)かつ式(12)、更に好ましくは式(6)かつ式(7)を満足し、最も好ましくは式(13)かつ(14)を満足することができる。

【0030】本発明におけるフィルムのブレンド高分子とは既知の樹脂を用いることが可能で、樹脂(F)が、正の複屈折率の場合、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリビニルアルコール、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、アモルファスポリオレフィン、ポリメチルメタクリレートが用いられ、また負の複屈折率の場合はポリスチレン、フルオレン構造を有する樹脂、例えば、フルオレン構造を有したポリカーボネートやフルオレン構造を有したポリアリレート等が好ましく用いることができる。

【0031】さらに好ましくは、本発明の樹脂との相溶性が良い、ポリカーボネート、ポリアリレートや式

(3)のフルオレン構造を有するポリカーボネート等のブレンドが最も好ましく、また、本発明フィルム樹脂とのブレンド比でR値がコントロールすることができる。

【0032】また高分子ブレンドにするには、樹脂(E)と樹脂(F)等の相溶性が重要であり、相溶性が良好な場合は問題ないが、あまり良好でない場合、ブレンド高分子のフィルムは無色、かつ高透過率なフィルムにならない場合がある。このように相溶性が良好でない場合は、モノマー段階で共重合体した方が無色、高透過率のフィルムが得られる。

【0033】またブレンド方法も特に限定されないが、

50



13

有機溶剤中に何種類の樹脂を溶解させて、樹脂を得る溶液ブレンド法や何種類の樹脂を溶融させてブレンドする溶融ブレンド法が好ましく用いられる。

【0034】負の屈折率異方性を有する負モノマーには、前記式(3)に記載のフルオレン骨格を部分構造に有する構造が用いられ、さらには物質の安定性、製膜性が良好であるフルオレンビスフェノール(FBP、式(9)記載)やビスクレゾールフルオレン(BCF、式(10)記載)の共重合体またはブレンド高分子が最も好ましく用いられる。

【0035】本発明における、式(11)及び式(12)、式(6)及び(7)、式(13)及び式(14)のような特性を持つ、本発明の共重合体からなるフィルムのフルオレン骨格成分量は、ビスフェノール成分中の20~90モル%が用いることができるが、更に、位相差特性を考慮すると30~80モル%の範囲が最も好ましく用いられる。また、最適なビスフェノール成分中のフルオレン骨格成分含有量は、式(5)で表すホスホン酸残基(式1記載)とカーボネート残基(式4記載)のモル分率によって異なる。以下に限定されるものではないが例を挙げると、ホスホン酸残基75モル%、カーボネート残基25モル%の場合、フルオレン骨格成分含有量はビスフェノール成分中30~80モル%が好ましく用いられ、式(6)及び式(7)を満たし、かつ大きな波長分散特性が得られる。

【0036】また式(5)で示されるホスホン酸残基のモル分率が75モル%以上になると、ビスフェノール成分中のフルオレン骨格成分を少なく／多くすることで式(6)及び式(7)を満たし、かつ大きな波長分散特性が得られる。また反対に、式(5)で示されるホスホン酸残基のモル分率が75モル%未満の場合はフルオレン骨格成分を多く／少なく含有させることで、式(6)及び式(7)を満足し、かつ大きな波長分散特性が得られる。

【0037】本発明の位相差フィルムは、波長依存性の大きいフルオレン骨格成分を有していることから発現しており、フルオレン骨格成分含有量が20モル%未満の時は、大きな波長依存性が発現しない。また、フルオレン骨格成分含有量が91モル%以上の時も、複屈折率異方性が負になるだけで、大きな波長依存性は発現しない。

【0038】なお、高R値( $R(400\text{nm})/R(550\text{nm})$ )の位相差フィルムのT<sub>g</sub>は高くなる傾向にあり、分子構造によっては250℃以上を示す。そのため、係るフィルムの延伸時には250℃付近ないしそれ以上の温度に加熱する必要があるが、熱劣化等による物性低下や樹脂が着色するなどの問題が生じる。ただし、ディスプレイ用の位相差フィルムにおいては、ある程度耐熱性が要求されT<sub>g</sub>100℃以上、より好ましくは120℃以上必要である。

14

【0039】本発明樹脂は、T<sub>g</sub>を120℃~240℃の範囲でコントロールできるが、用途に応じて、130~220℃の範囲が好ましく用いられ、最も好ましくは170~205℃で用いられる。

【0040】本発明の位相差フィルムは従来以上に理想特性に近づいた良好な位相差特性を有する1/4波長板や、1/2波長板を得ることができる。

【0041】本発明の位相差フィルムは透明であることが好ましく、ヘーズ値3%以下、全光線透過率は80%以上であることが好ましい。また本発明の位相差フィルムは無色であることが好ましく、黄色度(ΔYI)で2.0以下であることが好ましく、さらには0.5以下であることが最も好ましい。なお本発明で述べている全光線透過率、ヘーズ値(曇価)とは、日本工業規格JIS K7105に準じたものである。

【0042】式(1)で表される化合物のリン原子上の置換基Rの具体例としては、フェニル、ハロ置換フェニル、メトキシフェニル、エトキシフェニル、エチル、イソプロピル、シクロヘキシル、ビニル、アリル、ベンジル、アミノアルキル、ヒドロキシアルキル、ハロ置換アルキル、アルキルサルファイド基等が挙げられる。またこれら式(1)で表されるホスホン酸残基を構成するホスホン酸を具体的に例示すると、メチルホスホン酸、エチルホスホン酸、n-プロピルホスホン酸、イソプロピルホスホン酸、n-ブチルホスホン酸、イソブチルホスホン酸、t-ブチルホスホン酸、n-ペンチルホスホン酸、ネオペンチルホスホン酸、シクロヘキシルホスホン酸、ベンジルホスホン酸、クロロメチルホスホン酸、ジクロロメチルホスホン酸、ブロモメチルホスホン酸、ジブロモメチルホスホン酸、2-クロロエチルホスホン酸、1,2-ジクロロエチルホスホン酸、2-ブロモエチルホスホン酸、1,2-ジブロモエチルホスホン酸、3-クロロプロピルホスホン酸、2,3-ジクロロプロピルホスホン酸、3-ブロモプロピルホスホン酸、2,3-ジブロモプロピルホスホン酸、2-クロロ-1-メチルエチルホスホン酸、1,2-ジクロロ-1-メチルエチルホスホン酸、2-ブロモ-1-メチルエチルホスホン酸、1,2-ジブロモ-1-メチルエチルホスホン酸、4-クロロブチルホスホン酸、3,4-ジクロロブチルホスホン酸、4-ブロモブチルホスホン酸、3,4-ジブロモブチルホスホン酸、3-クロロ-1-メチルプロピルホスホン酸、2,3-ジクロロ-1-メチルプロピルホスホン酸、3-ブロモ-1-メチルプロピルホスホン酸、2,3-ジブロモ-1-メチルホスホン酸、1-クロロメチルプロピルホスホン酸、1-クロロ-1-クロロメチルプロピルホスホン酸、1-ブロモメチルプロピルホスホン酸、1-ブロモ-1-ブロモメチルプロピルホスホン酸、5-クロロペンチルホスホン酸、4,5-ジクロロペンチルホスホン酸、5-ブロモペンチルホスホン酸、4,5-ジブロモペンチルホスホン酸、1

15

ーヒドロキシメチルホスホン酸、2ーヒドロキシエチルホスホン酸、3ーヒドロキシプロピルホスホン酸、4ーヒドロキシブチルホスホン酸、5ーヒドロキシペンチルホスホン酸、1ーアミノメチルホスホン酸、2ーアミノエチルホスホン酸、3ーアミノプロピルホスホン酸、4ーアミノブチルホスホン酸、5ーアミノペンチルホスホン酸、メチルチオメチルホスホン酸、メチルチオエチルホスホン酸、メチルチオプロピルホスホン酸、メチルチオブチルホスホン酸、エチルチオメチルホスホン酸、エチルチオエチルホスホン酸、エチルチオプロピルホスホン酸、プロピルチオメチルホスホン酸、プロピルチオエチルホスホン酸、ブチルチオメチルホスホン酸、フェニルホスホン酸、4ークロロフェニルホスホン酸、3、4ージクロロフェニルホスホン酸、3、5ージクロロフェニルホスホン酸、4ーブロモフェニルホスホン酸、3、4ーブロモフェニルホスホン酸、3、5ーブロモフェニルホスホン酸、4ーメトキシフェニルホスホン酸、3、4ージメトキシフェニルホスホン酸、1ーナフチルホスホン酸、2ーナフチルホスホン酸、ベンジルホスホン酸、4ーブロモフェニルメチルホスホン酸、3、4ージブロモフェニルメチルホスホン酸、3、5ージブロモフェニルメチルホスホン酸、2ーフェニルエチルホスホン酸、2ー(4ーブロモフェニル)エチルホスホン酸、2ー(3、4ージブロモフェニル)エチルホスホン酸、2ー(3、5ージブロモフェニル)エチルホスホン酸、3ーフェニルプロピルホスホン酸、3ー(4ーブロモフェニル)プロピルホスホン酸、3ー(3、4ージブロモフェニル)プロピルホスホン酸、3ー(3、5ージブロモフェニル)プロピルホスホン酸、4ーフェニルブチルホスホン酸、4ー(4ーブロモフェニル)ブチルホスホン酸、4ー(3、4ージブロモフェニル)ブチルホスホン酸、4ー(3、5ージブロモフェニル)ブチルホスホン酸、2ーピリジルホスホン酸、3ーピリジルホスホン酸、4ーピリジルホスホン酸、1ーピロリジノメチルホスホン酸、1ーピロリジノエチルホスホン酸、1ーピロリジノプロピルホスホン酸、1ーピロリジノブチルホスホン酸、ピロールー1ーホスホン酸、ピロールー2ーホスホン酸、ピロールー3ーホスホン酸、チオフェンー2ーホスホン酸、チオフェンー3ーホスホン酸、ジチアンー2ーホスホン酸、トリチアンー2ーホスホン酸、フランー2ーホスホン酸、フランー3ーホスホン酸、ビニルホスホン酸、アリルホスホン酸などが挙げられ、またこれらのリン原子に2重結合で結合している酸素原子が硫黄原子に置換されたチオホスホン酸も同様に挙げられる。これらは1種類でも、複数種併用することもできる。

【0043】また、これらホスホン酸はその酸塩化物、エステル、アミドなどのホスホン酸誘導体であってもよい。

【0044】これらホスホン酸残基については、それぞれ対応する3価のリン官能基であるホスホナイト残基に

16

一部置き換えてもよい。これにより樹脂の耐酸化性を付与することができるが、光学特性等の特性安定性を考慮すると、その置換比率は50モル%以下が好ましく、より好ましくは25モル%以下、さらに好ましくは10モル%以下である。

【0045】また、式(2)で表される2価フェノール残基を構成する2価フェノールを具体的に例示すると、

1、1ービス(4ーヒドロキシフェニル)メタン、1、1ービス(4ーヒドロキシフェニル)エタン、1、1ービス(4ーメチルー2ーヒドロキシフェニル)メタン、1、1ービス(3、5ージメチルー4ーヒドロキシフェニル)メタン、2、2ービス(4ーヒドロキシフェニル)ー4ーメチルペンタン、1、1ービス(4ーヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1、1ービス(4ーヒドロキシフェニル)シクロヘプタン、1、1ービス(4ーヒドロキシフェニル)シクロオクタン、2、2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン、2、2ービス(3ーメチルー4ーヒドロキシフェニル)プロパン、2、2ービス(3、5ージメチルー4ーヒドロキシフェニル)プロパン、1、1ービス(4ーヒドロキシフェニル)ー1ーフェニルエタン、1、1ービス(4ーヒドロキシフェニル)ー2ーエチルヘキサン、2、2ービス(3ーフェニルー4ーヒドロキシフェニル)プロパン、1、1ービス(3ーメチルー4ーヒドロキシフェニル)メタン、4、4'ービフェノール、2、2ービス(4ーヒドロキシフェニル)ブタン、1、1ービス(4ーヒドロキシフェニル)ー2ーメチルプロパン、1、1ービス(4ーヒドロキシフェニル)ー1ーフェニルメタン、2、2ービス(4ーヒドロキシフェニル)オクタン、1、1ービス(3ーメチルー4ーヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2、2ービス(3ーアリルー4ーヒドロキシフェニル)プロパン、2、2ービス(3ーイソプロピルー4ーヒドロキシフェニル)プロパン、2、2ービス(3ーtertーブチルー4ーヒドロキシフェニル)プロパン、2、2ービス(3ーsecブチルー4ーヒドロキシフェニル)プロパン、ビスフェノールフロレン、1、1ービス(2ーメチルー4ーヒドロキシー5ーtertーブチルフェニル)ー2ーメチルプロパン、4、4'ー〔1、4ーフェニレンービス(2ープロピリデン)〕ービス(2ーメチルフェノール)、1、1ービス(3ーフェニルー4ーヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4、4'ージヒドロキシフェニルエーテル、1、1ービス(2ーヒドロキシフェニル)メタン、2、4'ーメチレンビスフェノール、1、1ービス(3ーメチルー4ーヒドロキシフェニル)メタン、1、1ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン、1、1ービス(2ーヒドロキシー5ーメチルフェニル)エタン、1、1ービス(4ーヒドロキシフェニル)ー3ーメチルブタン、1、1ービス(2ーヒドロキシー3、5ージメチルフェニル)メタン、1、1ービス(4ーヒドロキシフ

17

エニル) シクロペンタン、1, 1-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) シクロペンタン、3, 3-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ペンタン、3, 3-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) ペンタン、3, 3-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) ペンタン、2, 2-ビス (2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ノナン、1, 1-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルエタン、1, 1-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) デカン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) デカン、1, 1-ビス (2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) メタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ジフェニルメタン、テルペンジフェノール、1, 1-ビス (3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1, 1-ビス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル) -2-メチルプロパン、2, 2-ビス (3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1-ビス (3, 5-ジtert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) メタン、1, 1-ビス (3, 5-ジsec-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) メタン、1, 1-ビス (3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1, 1-ビス (2-ヒドロキシ-3, 5-ジtert-ブチルフェニル) エタン、1, 1-ビス (3-ノニル-4-ヒドロキシフェニル) メタン、2, 2-ビス (3, 5-ジtert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1-ビス (2-ヒドロキシ-3, 5-ジtert-ブチル-6-メチルフェニル) メタン、1, 1-ビス (3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルエタン、4, 4-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ペンタン酸、ビス (4-ヒドロキシフェニル) 酢酸ブチルエステル、1, 1-ビス (3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル) メタン、1, 1-ビス (2-ヒドロキシ-5-フルオロフェニル) メタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス (3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1-ビス (3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルメタン、1, 1-ビス (3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル) -1-(p-フルオロフェニル) メタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1-(p-フルオロフェニル) メタン、2, 2-ビス (3-クロロ-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1-ビス (3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル) メタン、2, 2-ビス (3, 5-

18

ジブromo-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-ニトロ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェノール、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ビフェノール、3, 3', 5, 5'-テトラtert-ブチル-4, 4'-ビフェノール、ビス (4-ヒドロキシフェニル) ケトン、3, 3'-ジフルオロ-4, 4'-ビフェノール、3, 3', 5, 5'-テトラフルオロ-4, 4'-ビフェノール、ビス (4-ヒドロキシフェニル) ジメチルシラン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) チオエーテル、ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) エーテル、ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) チオエーテル、ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) エーテル、ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) チオエーテル、1, 1-ビス (2, 3, 5-トリメチル-4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルメタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ドデカン、2, 2-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) ドデカン、2, 2-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) ドデカン、1, 1-ビス (3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルエタン、1, 1-ビス (3, 5-ジtert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルエタン、1, 1-ビス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル) -2-メチルプロパン、1, 1-ビス (2-ヒドロキシ-3, 5-ジtert-ブチルフェニル) エタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン酸メチルエステル、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン酸エチルエステル、イサチンビスフェノール、イサチンビスクレゾール、2, 2', 3, 3', 5, 5'-ヘキサメチル-4, 4'-ビフェノール、ビス (2-ヒドロキシフェニル) メタン、2, 4'-メチレンビスフェノール、1, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エタン、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(2-ヒドロキシフェニル) プロパン、ビス (2-ヒドロキシ-3-アリルフェニル) メタン、1, 1-ビス (2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) -2-メチルプロパン、1, 1-ビス (2-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル) エタン、ビス (2-ヒドロキシ-5-フェニルフェニル) メタン、1, 1-ビス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル) ブタン、ビス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル) メタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ペンタデカン、2, 2-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) ペンタデカン、2, 2-ビス

19

ス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) ペンタデカン、1, 2-ビス (3, 5-ジ tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) エタン、ビス (2-ヒドロキシ-3, 5-ジ tert-ブチルフェニル) メタン、2, 2-ビス (3-スチリル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1- (p-ニトロフェニル) エタン、ビス (3, 5-ジフルオロ-4-ヒドロキシフェニル) メタン、ビス (3, 5-ジフルオロ-4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルメタン、ビス (3, 5-ジフルオロ-4-ヒドロキシフェニル) ジフェニルメタン、ビス (3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル) ジフェニルメタン、2, 2-ビス (3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、3, 3', 5, 5'-テトラ tert-ブチル-2, 2'-ビフェノール、2, 2'-ジアリル-4, 4'-ビフェノール、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -3, 3, 5-トリメチル-シクロヘキサン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -3, 3, 5, 5-テトラメチル-シクロヘキサン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -3, 3, 4-トリメチル-シクロヘキサン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -3, 3-ジメチル-5-エチル-シクロヘキサン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -3, 3, 5-トリメチル-シクロペンタン、1, 1-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) -3, 3, 5-トリメチル-シクロヘキサン、1, 1-ビス (3, 5-ジフェニル-4-ヒドロキシフェニル) -3, 3, 5-トリメチル-シクロヘキサン、1, 1-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) -3, 3, 5-トリメチル-シクロヘキサン、1, 1-ビス (3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル) -3, 3, 5-トリメチル-シクロヘキサン、1, 1-ビス (3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル) -3, 3, 5-トリメチル-シクロヘキサン、9, 9-ビス (4-ヒドロキシフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) フルオレン、1, 1-ビス (3, 5-ジブプロモ-4-ヒドロキシフェニル) -3, 3, 5-トリメチル-シクロヘキサン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1, 4-ジイソプロピルベンゼン等が挙げられ、これらは1種類でも、複数種併用することもできる。これら2価フェノールは得られるポリマーの性能に応じて用いることができる。また、これら2価フェノールはフルオレン骨格を有する成分のモノマーと組合せて用いてもよい。

【0046】また、ジヒドロキシベンゼンを本発明の効果が損なわれない範囲で用いることができ、これらジヒドロキシベンゼンとしては、レゾルシノール、ハイドロキノン、1, 2-ジヒドロキシベンゼン等が挙げられ、これらは1種類でも、複数種併用することもできる。

【0047】また、式 (4) の繰り返し単位であるカー

20

ボネート残基とは、炭酸エステル、炭酸ハライドなどを原料として得られる構造単位であり、例えばジフェニルカーボネート、ジトリールカーボネート、ビス (クロロフェニル) カーボネート、m-クレジルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス (ジフェニル) カーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネートなどの炭酸エステル、ホスゲン、トリホスゲンなどの炭酸ハライドが挙げられる。

【0048】また、本発明の位相差板に用いる高分子配向フィルムは必ずしも直鎖状である必要はなく、得られるポリマーの性能に応じて多価フェノールを共重合することができる。このような多価フェノールを具体的に例示すると、トリス (4-ヒドロキシフェニル) メタン、4, 4'-[1-[4-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、4-[ビス (4-ヒドロキシフェニル) メチル]-2-メトキシフェノール、トリス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) メタン、4-[ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) メチル]-2-メトキシフェノール、4-[ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) メチル]-2-メトキシフェノール、1, 1, 1-トリス (4-ヒドロキシフェニル) エタン、1, 1, 1-トリス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) エタン、1, 1, 1-トリス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) エタン、トリス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) メタン、トリス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) メタン、2, 6-ビス [(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) メチル]-4-メチルフェノール、4-[ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) メチル]-1, 2-ジヒドロキシベンゼン、2-[ビス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル) メチル]-フェノール、4-[ビス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル) メチル]-1, 2-ジヒドロキシベンゼン、4-メチルフェニル-1, 2, 3-トリヒドロキシベンゼン、4-[ (4-ヒドロキシフェニル) メチル]-1, 2, 3-トリヒドロキシベンゼン、4-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]-1, 3-ジヒドロキシベンゼン、4-[ (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) メチル]-1, 2, 3-トリヒドロキシベンゼン、1, 4-ビス [1-ビス (3, 4-ジヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル] ベンゼン、1, 4-ビス [1-ビス (2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル] ベンゼン、2, 4-ビス [(4-ヒドロキシフェニル) メチル]-1, 3-ジヒドロキシベンゼン、2-[ビス (3-メチル-4-ヒド

21

ロキシフェイル) メチル] フェノール、4-〔ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェイル) メチル] フェノール、2-〔ビス(2-メチル-4-ヒドロキシフェイル) メチル] フェノール、4-〔ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) メチル] -1, 2-ジヒドロキシベンゼン、4-〔ビス(4-ヒドロキシフェニル) メチル] -2-エトキシフェノール、2-〔ビス(2, 3-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) メチル] フェノール、4-〔ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) メチル] フェノール、3-〔ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) メチル] フェノール、2-〔ビス(2-ヒドロキシ-3, 6-ジメチルフェニル) メチル] フェノール、4-〔ビス(2-ヒドロキシ-3, 6-ジメチルフェニル) メチル] フェノール、4-〔ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) メチル] -2-メトキシフェノール、3, 6-〔ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) メチル] -1, 2-ジヒドロキシベンゼン、4, 6-〔ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) メチル] -1, 2, 3-トリヒドロキシベンゼン、2-〔ビス(2, 3, 6-トリメチル-4-ヒドロキシフェニル) メチル] フェノール、2-〔ビス(2, 3, 5-トリメチル-4-ヒドロキシフェニル) メチル] フェノール、3-〔ビス(2, 3, 5-トリメチル-4-ヒドロキシフェニル) メチル] フェノール、4-〔ビス(2, 3, 5-トリメチル-4-ヒドロキシフェニル) メチル] -1, 2-ジヒドロキシベンゼン、3-〔ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル) メチル] フェノール、4-〔ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル) メチル] フェノール、4-〔ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル) メチル] -2-メトキシフェノール、2, 4, 6-〔トリス(4-ヒドロキシフェニルメチル) -1, 3-ジヒドロキシベンゼン、1, 1, 2, 2-テトラ(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) エタン、1, 1, 2, 2-テトラ(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) エタン、1, 4-〔〔ビス(4-ヒドロキシフェニル) メチル〕〕ベンゼン、1, 4-ジ〔ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) メチル] ベンゼン、1, 4-ジ〔ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) メチル] ベンゼン、4-〔1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル) エチル] アニリン、(2, 4-ジヒドロキシフェニル) (4-ヒドロキシフェニル) ケトン、2-〔ビス(4-ヒドロキシフェニル) メチル] フェノール、1, 3, 3-トリ(4-ヒドロキシフェニル) ブタン等が挙げられ、これらは1種類でも、複数種併用することもできる。

【0049】また、本発明に用いる高分子配向フィルム 50

22

を構成する樹脂においては、式(5)を満足することが必要である。

【0050】

$$1 \geq (a) / [(a) + (b)] \geq 0.05 \quad (5)$$

本発明の位相差板に用いられる高分子配向フィルムを構成する樹脂の製造方法としては、酸ハライドと2価のフェノールを有機溶剤中で反応させる溶液重合法(A. C. Onix Ind. Eng. chem., 51, 147, 1959年、特公昭37-5599号公報)、酸ハライドと2価のフェノールを塩化マグネシウム等の触媒存在下で加熱する熔融重合法、2価の酸と2価のフェノールをジアリルカーボネートの存在下で加熱する熔融重合法(特公昭38-26299号公報)、水と相溶しない有機溶剤に溶解せしめた2価の酸ハライドとアルカリ水溶液に溶解せしめた2価のフェノールとを混合する界面重合法(W. M. EARECKSON J. Pol. Sci., XL399, 1959年、特公昭40-1959号公報)等が挙げられるが、特に溶液重合法が好適に採用される。溶液重合法について一例を説明すると、ホスホン酸残基の前駆体分子であるホスホン酸誘導体と、2価フェノールをトリエチルアミンなどの塩基存在下混合して反応させ、続いてカーボネート残基の前駆体分子、たとえばトリホスゲンなどを添加して縮合重合することによって本発明の樹脂を得ることができる。ホスホン酸誘導体あるいはカーボネート誘導体としてはそれらのハロゲン化物、酸無水物、エステル等が用いられるが特に限定されない。

【0051】本発明の位相差板に用いられる高分子配向フィルムに用いる樹脂の分子量を調節する方法としては、重合時に一官能の物質を添加して行うことができる。ここで言う分子量調節剤として用いられる一官能物質としては、フェノール、クレゾール、p-tert-ブチルフェノール等の一価フェノール類、安息香酸クロライド、メタンスルホニルクロライド、フェニルクロロホルメート等の一価酸クロライド類が挙げられる。

【0052】本発明の位相差板に用いられる高分子配向フィルムに用いる樹脂は、その特性を損なわない範囲で、ヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系、チオエーテル系、燐系の各種抗酸化剤を添加することができる。更にフェニルサリチル酸、2-ヒドロキシベンゾフェノン、トリフェニルホスホネートなどの紫外線吸収剤や、ブルーイング剤、酸化防止剤等を添加しても良い。

【0053】本発明の位相差板に用いられる高分子配向フィルムの樹脂は、有機溶媒に対して高い溶解性を有しており、このような溶媒としては、塩化メチレン、クロロホルム、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、1, 2-ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサソ、トルエン、キシレン、γ-ブチロラクトン、ベンジルアルコール、イソホロン、クロロベンゼン、ジ

23

クロロベンゼン、ヘキサフルオロイソプロパノール等が挙げられる。さらに、本発明のポリマーは非晶性であり、非晶性であるかどうかは、公知の方法例えば示差走査熱量分析（DSC）や動的粘弾性測定等により融点が存在しているかどうかを確認すればよい。従って、溶液製膜法が好適に採用しうる。

【0054】一般に高分子配向フィルムとは無配向の高分子フィルムを1軸以上に延伸したフィルムであり、ある任意の配向方向とその直交方向に屈折率差を生じさせたフィルムである。位相差とは、膜厚 $d$ とフィルムの配向方向とその直交方向との屈折率差（ $\Delta n$ ：複屈折率）との積である $\Delta n \cdot d$ として定義される。本発明において配向とは、高分子分子鎖が特定の方向に並ぶ傾向を言い、通常光の波長550nmで位相差が15nm以上であることを言う。高分子配向フィルムの面内における配向方向の屈折率とその直交方向の屈折率より大きい場合を光学的異方性が正といい、反対に配向方向の屈折率とその直交方向の屈折率より小さい場合は光学的異方性が負という。位相差は絶対値であらわすこともあるが、光学異方性が負の場合には位相差は負の値を有している。本発明では特にことわりのない限りは絶対値で説明する。

【0055】一般に位相差板とは1枚の高分子配向フィルムからなるものと2枚以上の積層体からなる位相差フィルムからなるものとがあるが、本発明の位相差フィルムはどちらにでも用いることができる。本発明の位相差フィルムと波長依存性の異なる下記したような高分子配向フィルムと積層させることによって測定波長が短いほど位相差が小さくなる理想的な特性を得ることができる。具体的にはポリスチレン、ポリアリレート、シクロオレフィン、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、アモルファスポリオレフィン等が挙げらる。

【0056】一般に高分子配向フィルムとは無配向の高分子フィルムを1軸以上に延伸したフィルムであり、ある任意の配向方向とその直交方向に屈折率差を生じさせたフィルムである。位相差とは、膜厚 $d$ とフィルムの配向方向とその直交方向との屈折率差（ $\Delta n$ ：複屈折率）との積である $\Delta n \cdot d$ （レタレーション値）として定義される。本発明の位相差フィルムは $R$ 値（ $R(400\text{nm})/R(550\text{nm})$ ）が大きいことから、アモルファスオレフィンフィルムやポリビニルアルコールフィルム等の異種樹脂と積層させるような位相差板の場合、本発明の位相差フィルムの $\Delta n \cdot d$ が低くても、1/4波長特性が得られるので、該フィルムと積層される異種樹脂フィルム等の $\Delta n \cdot d$ も低くすることができる。その結果、膜厚 $d$ を薄くする事も可能であり、または延伸倍率を下げ、 $\Delta n$ を小さくしても1/4波長位相差特性を得ることができる。これらの優れる点は、 $\Delta n$ を下げるため、配向度（延伸度）を弱めて、配向ムラを改善した

24

り、または膜厚 $d$ を下げて薄膜化する事も可能になる。また分子構造によっては、主鎖に高屈折率成分を含有させることが可能である。このような樹脂は僅かな配向でも複屈折しやすく位相差が発現しやすい傾向があるため、更に配向度（延伸度）を下げるができる。

【0057】近年、位相差板を工業的に製造する際には、2枚のフィルムを直交に積層し、光学主軸を直交させることが行われている。だが、本発明の負の複屈折率異方性を持つ位相差フィルムは、正の複屈折率をもつフィルムと積層させる時、巻回しているフィルムロールから連続的に積層しても、光学的主軸（屈折率楕円体の長軸方向）は直交方向なため、工程削減、コストダウンすることもできる。本発明では特にことわりのない限りは絶対値で説明する。

【0058】本発明の位相差フィルムは透明であることが好ましく、ヘーズ値3%以下、全光線透過率は80%以上であることが好ましい。

【0059】本発明の位相差フィルムの製造方法として公知の溶融押出法、溶液キャスト法等が用いられるが、膜厚ムラ、配向状態の観点から溶液キャスト法が好ましく用いられる。また延伸方法も公知の延伸方法が採用し得、一軸ないし多軸の延伸が採用しうるが、縦1軸延伸であることが好ましい。延伸性向上の目的で、公知の可塑剤であるフタル酸ジブチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチルなどのフタル酸エステル、トリブチルホスホネートなどのリン酸エステル、脂肪族2塩基エステル、グリセリン誘導体、ポリエチレングリコールなどのグリコール誘導体が含有されてもよい。また、可塑剤等は位相差特性にも少なからず影響を与えるためポリマー固形分比10重量%以下であることが好ましく、より好ましくは5重量%以下であることが最も好ましい。

【0060】延伸時には、フィルム製膜時に用いた有機溶剤を残留させたまま延伸してもよい。なおこの時の溶剤残存率は1~20重量%範囲であることが好ましい。位相差フィルムの膜厚は特に限定されるものではないが1 $\mu\text{m}$ ~500 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。なお本発明は位相差フィルムと表現しているが、シート等も含む意味で用いている。

【0061】本発明の位相差板は、構成される複数枚の位相差フィルムの位相差、及び波長依存性を調整することによって、波長依存性が理想に近い良好な1/4波長板や1/2波長板を構成する事もできる。なお、1/4波長板の場合は80nm $\leq R(550\text{nm}) \leq 180\text{nm}$ であることが好ましく、より好ましくは100nm $\leq R(550\text{nm}) \leq 160\text{nm}$ である。また1/2波長板の場合は220nm $\leq R(550\text{nm}) \leq 320\text{nm}$ であることが好ましく、より好ましくは250nm $\leq R(550\text{nm}) \leq 300\text{nm}$ である。また、本発明の位相差板、円偏光板は反射型液晶表示装置や有機電界表示装置などに用いることが可能である。

25

【0062】また本発明の位相差フィルムを以下の構成にすることで位相差板、円偏光板、楕円偏光板を得ることができる。ここに例を挙げると波長550nmで212.5nmの位相差を持つシクロオレフィン配向フィルムと波長550nmで75nmの位相差を持つR値が1.5である本発明の位相差フィルムを粘着層、接着層を介して光学的主軸（屈折率楕円体の長軸方向）を直交に積層させたものを位相差板（1/4波長板）とする。このように得られた位相差板の面内屈折率楕円体の長軸方向に対して、45度方向に偏光軸を持つように偏光フィルムを積層した位相差板を円偏光板と呼ぶ。得られた円偏光板は偏光板側から光を入射させると広帯域で円偏光化することができる。また、位相差板の位相差を1/3波長や1/5波長にしたり、積層角度を任意の角度にすることで楕円偏光板を得ることもできる。なお、円偏光板、楕円偏光板の構成はこれに限定されるものではない。

## 【0063】

【実施例】本発明の具体的実施態様を以下に実施例をもって述べるが、本発明はこれに限定されるものではない。

## 【0064】実施例1

窒素雰囲気下、塩化メチレン(40ml)中にメチルベンジリデンビスフェノール(44mmol)、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン(36mmol)およびトリエチルアミン(168mmol)を混合し、氷冷下撹拌した。(80mmol)、およびトリエチルアミン(168mmol)を混合し、氷冷下撹拌した。この溶液にフェニルホスホン酸ジクロライド(60mmol)の塩化メチレン(10ml)溶液を15分間かけて滴下し、滴下終了後室温で60分間撹拌した。その後、濃度0.584mol/lであるトリホスゲンの塩化メチレン溶液(11.41ml)を15分かけて滴下し、滴下終了後60分間撹拌した。その後、反応溶液をエタノール2000mlに投入して再沈し、ポリマーを濾取した後、(1)エタノール1000ml(2)水/エタノール=1/1混合溶液1000ml(3)水1000mlの順で生成したポリマーを洗浄、乾燥して目的の樹脂粉末を収率90%で得た。

【0065】得られた樹脂粉末をDSC（セイコー電子工業（株）製：SSC5200）にてガラス転移温度を測定した。また、得られた樹脂粉末は下記に示す方法で高分子配向フィルム化し位相差特性評価した。すなわち溶液キャスト製膜の場合は、塩化メチレンに溶解させ、ポリマー固形分濃度15wt%のドープ溶液を作製した。このドープ溶液をガラス板上に製膜、乾燥させることによってキャストフィルムを得た。得られたキャストフィルムを温度200℃で2.0倍に幅方向自由1軸延伸し、位相差フィルムを得た。延伸時のフィルム幅と延伸方向の延伸前の長さの比は1:1とした。得られたフ

26

イルムの位相差測定はセルギャップ検査装置（大塚電子（株）製：RETS-1100）を用いて、各光の波長の位相差を測定した。屈折率異方性の確認は、レタレーションが80~200nm以下の場合、直交に積層された2枚の偏光板の間に得られたフィルムの延伸軸を45°方向に積層させ、その上にあらかじめ屈折率異方性が正だとわかっている位相差50nmのポリカーボネート製の位相差フィルムを45°にて積層させて光を透過させる。その光が明るくなったら得られたフィルムは屈折率異方性は正であり、暗ければその得られたフィルムは屈折率異方性は負である。反対に、ポリカーボネートに代わってあらかじめ屈折率異方性が負だとわかっているポリスチレン製の位相差フィルムを45°方向に積層させて光を透過させた場合は、その光が明るくなったら得られたフィルムは屈折率異方性は負であり暗くなれば、その得られたフィルムは屈折率異方性は正である。

## 【0066】実施例2

窒素雰囲気下、塩化メチレン(40ml)中にメチルベンジリデンビスフェノール(30.4mmol)、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン(49.6mmol)およびトリエチルアミン(168mmol)を混合し、氷冷下撹拌した。この溶液にフェニルホスホン酸ジクロライド(60mmol)の塩化メチレン(10ml)溶液を15分間かけて滴下し、滴下終了後室温で60分間撹拌した。その後、濃度0.584mol/lであるトリホスゲンの塩化メチレン溶液(11.41ml)を15分かけて滴下し、滴下終了後60分間撹拌した。その後、反応溶液をエタノール2000mlに投入して再沈し、ポリマーを濾取した後、(1)エタノール1000ml(2)水/エタノール=1/1混合溶液1000ml(3)水1000mlの順で生成したポリマーを洗浄、乾燥して目的の樹脂粉末を収率88%で得た。つづいて延伸温度を210℃、延伸倍率を1.7倍にした以外は、実施例1と同様の方法で配向フィルム化して評価した。

## 【0067】実施例3

窒素雰囲気下、塩化メチレン(40ml)中に1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン(36mmol)、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン(44mmol)およびトリエチルアミン(168mmol)を混合し、氷冷下撹拌した。この溶液にフェニルホスホン酸ジクロライド(60mmol)の塩化メチレン(10ml)溶液を15分間かけて滴下し、滴下終了後室温で60分間撹拌した。その後、濃度0.584mol/lであるトリホスゲンの塩化メチレン溶液(11.41ml)を15分かけて滴下し、滴下終了後60分間撹拌した。その後、反応溶液をエタノール2000mlに投入して再沈し、ポリマーを濾取した後、(1)エタノール1000ml(2)水/エタノール=1/1混合溶液1000ml(3)水1000mlの順で生成したポリマーを洗浄、乾燥して目的の樹脂粉末を収率85%で得た。つ



27

づいて延伸温度を200℃、延伸倍率を2.0倍にした以外は、実施例1と同様の方法で配向フィルム化して評価した。

#### 【0068】実施例4

窒素雰囲気下、塩化メチレン(40ml)中にビスフェノールA(24mmol)、9,9-ビス(4-ヒドロキフェニル)フルオレン(56mmol)およびトリエチルアミン(168mmol)を混合し、氷冷下撹拌した。この溶液にフェニルホスホン酸ジクロライド(60mmol)の塩化メチレン(10ml)溶液を15分間かけて滴下し、滴下終了後室温で60分間撹拌した。その後、濃度0.584mol/lであるトリホスゲンの塩化メチレン溶液(11.41ml)を15分かけて滴下し、滴下終了後60分間撹拌した。その後、反応溶液をエタノール2000mlに投入して再沈し、ポリマーを濾取した後、(1)エタノール1000ml(2)水/エタノール=1/1混合溶液1000ml(3)水1000mlの順で生成したポリマーを洗浄、乾燥して目的の樹脂粉末を収率85%で得た。つづいて延伸温度を215℃、延伸倍率を1.7倍にした以外は、実施例1と同様の方法で配向フィルム化して評価した。

#### 【0069】比較例1

市販されているポリカーボネート：“タフロンA2200”（出光石油化学（株）製）を用いて、延伸温度を150℃、延伸倍率を1.4倍にした以外は、実施例1と同様の方法で配向フィルム化して評価した。

#### 【0070】比較例2

市販されているポリアリレート：“Uポリマー”（ユニチカ（株）製）を用いて、延伸温度を195℃、延伸倍率を1.1倍にした以外は、実施例1と同様の方法で配向フィルム化して評価した。実施例1～4と比較例1～2の方法で作成した配向フィルムの評価結果を行った。結果を表1に示す。

#### 【0071】

#### 【表1】

28

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
ガラス転移温度(Tg)	188	198	182	200	141	193
R(400)	180.51	191.48	102.49	143.58	193.38	177.41
R(550)	143.81	130.32	76.13	110.47	169.85	150.62
R(700)	128.05	104.04	69.54	96.24	159.76	139.11
R(400)/R(550)	1.255	1.469	1.290	1.300	1.139	1.178
R(650)/R(550)	0.890	0.798	0.875	0.871	0.941	0.924
屈折率異方性	正	負	負	負	正	正

#### 【0072】

【発明の効果】本発明により高R値（R（400nm）／R（550nm））を持つ、優れた位相差特性を有した位相差フィルムが提供でき、この位相差フィルムと偏光板を組み合わせた円偏光板等にして、さらに高速応答性の液晶セルを用いる液晶表示分野等にも使用できる。この位相差フィルムは各種分野に用いることができる。



## フロントページの続き

Fターム(参考) 2H049 BA06 BB44 BB50 BC03 BC09  
2H091 FA11X FA11Z FB02 FD10  
FD24 LA03 LA16 LA17 LA20  
LA30  
4J029 AA09 AB01 AB07 AD10 AE04  
BB08 BB11 BD01 BH02 DB02  
DB11 DC02 HA01 HC01 HC05  
JC54 JC57 KE05

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**